

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-235372

(43)Date of publication of application : 22.11.1985

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 59-091455

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.05.1984

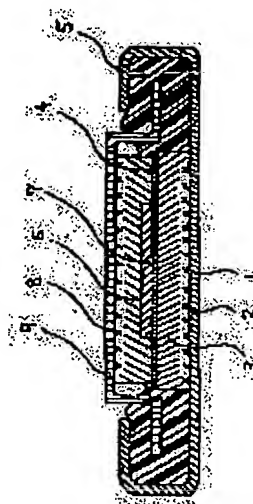
(72)Inventor : HAYASHI HIROSHI
SATO MASAHIRO

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve flatness of voltage, discharging voltage by forming electrolyte, anode and cathode from an organic solvent containing dissolved lithium salt, chalcogen compound of transition metals, and organic baked material and metallic lithium which are brought in electrical contact in the battery respectively.

CONSTITUTION: Organic solvent dissolving lithium salt is used as the electrolyte, chalcogen compound of a transition metal is used as anode material 3, and an organic baked material and metallic lithium which are brought in electrical contact is used as the cathode. For example, a metallic net 2 for collecting current is placed on the bottom surface of an anode can 1, and an anode material 3 is affixed on top. Then, after separator 4 containing organic electrolyte is placed on the anode material 3, L-shaped gasket 5 is inserted along the wall of the anode can 1. After an organic baked material piece 6 affixed with metallic lithium 7 is stuck to a cathode can 9 with a metallic net 8 for collecting current in between, it is placed on top of a separator 4 and the opening of the anode can is bent towards inside for sealing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

訂正有り

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A) 昭60-235372

⑧ Int. Cl.

H 01 M 10/40
4/58

識別記号

庁内整理番号

8424-5H
2117-5H

⑨ 公開 昭和60年(1985)11月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑩ 発明の名称 二次電池

⑪ 特 願 昭59-91455

⑫ 出 願 昭59(1984)5月7日

⑬ 発 明 者 林 博 史 大津市花園町17-10

⑭ 発 明 者 佐 藤 正 洋 京都市東山区泉涌寺五条ノ辻町7-3

⑮ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

1. リチウム塩を溶解した有機溶媒を電解液とし、遷移金属のカルコゲン化合物からなるものを正極材とし、有機物焼成体と金属リチウムを電池内で電気的に接触させたものを負極材としたことを特徴とする有機電解放二次電池。
2. 有機物焼成体が合成ポリマー、天然高分子化合物、石炭およびピッチからなる群より選ばれる有機物の焼成体である特許請求の範囲第1項記載の電池。
3. 有機物焼成体が該焼成体をさらに活性化したものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の電池。
4. 合成ポリマーがポリアリールアセチレン系およびフェノール樹脂からなる群より選ばれた有機物焼成体である特許請求の範囲第2項

または第3項記載の電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機電解放二次電池に関するものである。

(従来技術)

従来、二次電池として、正極および/または負極材に共役系を有する高分子焼成体を用い、過塩素酸リチウムなどの電解質を含む電解液中のイオンの電極への注入、離脱による電極電位の変化を利用し充放電を行なうという技術がある(特開昭58-93176号公報)。

(発明の目的、構成)

本発明者らは、このような二次電池において電圧、放電電圧の平坦性および容量を改善すべく調査研究した結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、リチウム塩を溶解した有機溶媒を電解液とし遷移金属の化合物および/またはカルコゲン化合物からなるものを正極材とし、有機物焼成体と金属リチウムを

電池内で電気的に接触させたものを負極材としたことを特徴とする有機固体二次電池である。

本発明における負極材を構成する有機物誘導体において有機物は合成ポリマー、天然高分子化合物、石炭およびピッチがあげられる。合成ポリマーとはポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリールアセチレン類（ポリフェニルクロアセチレンなど）、ポリイミド類（ポリオキシジフェニレン、ピロメリットイミド、ポリベンゾオキサゾールイミド、ポリアミド、ポリセミカルバジド、ポリベンゾキサジノン、エポキシ樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂など）があげられる。

天然高分子化合物としては、木材、やしがら、セルロース、デンプン、タンパク質、ゴムなどがあげられる。

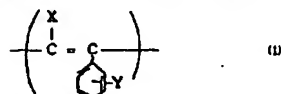
石炭としてはデイト炭、近炭、カッ炭、庭青炭、炭煙炭などがあげられる。ピッチとして

特開昭60-235372(2)

はコールタールピッチ、本タールピッチ、ロジンピッチなどがあげられる。

これらのうち好ましいものはポリアリールアセチレン類およびフェノール樹脂である。

ポリアリールアセチレン類としては一般式



（式中、XはC₆基またはメチル基、Yはメチル基、C₆基または水素原子である）で示される繰返し単位を有するアリールアセチレン化合物があげられる。

一般式(1)の繰返し単位を構成するアリールアセチレンモノマーとしてはフェニルアセチレン類たとえば1-フェニルプロピン；ハロフェニルアセチレン類たとえば1-クロロ-2-トリルアセチレン、1-クロロ-2-クロロフェニルアセチレン、1-クロロフェニルプロピンなどがあげられる。

これらのうちで好ましいものは2-クロロ

-1-フェニルアセチレンである。

ポリアリールアセチレン類は上記モノマーとともに必要によりアルキルアセチレンモノマーから構成されていてもよい。このアルキルアセチレンモノマーとしてはC₁~20のアルキル基またはこれとC₁~5のアルキル基で置換されたアセチレンたとえば1-アルキン（ターシャリーブチルアセチレン、ターシャリーペンチルアセチレン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキシンなど）、2-アルキン（2-ヘキシン、2-オクテン、2-デシンなど）およびこれらの2個以上の置換物があげられる。この共重合体において置換アリールアセチレンモノマーの含有量は、全モノマー中で通常50重量%以上、好ましくは80重量%以上、大抵は90重量%以上である。

アリールアセチレンポリマーはポリマーブチレン（Polymer Bulletin 2、828~827

(1980)）およびポリマージャーナル（Polym. J., 11, 813(1979)およびPolym. J., 13, 301(1981)）に開示の方法で得ることができる。

ポリアリールアセチレン類は淡黄色〜白色の固体でありその分子量は数平均分子（粘度法）で通常5000以上、好ましくは1万〜100万である。

フェノール樹脂としてはフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシンなどのフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類またはアルデヒド類ととの縮合反応によって得られる重合体があげられる。

たとえばフェノールまたは置換フェノール（~~ターシャリー~~メチル、mまたはp-メチル、p-イソプロピル、p-tert-ブチル、p-オクチル、ジメチル置換などのアルキル置換またはp-フェニル、



ノールなど)とホルマリンとを酸またはアルカリ触媒下で縮重合反応して得られる重合体たとえばフェノールとホルマリンを酢酸と塩酸の共存下で縮重合して得られる樹脂(ノボラック型)、フェノールとホルマリンをアンモニア存在下で縮重合して得られる樹脂(レゾール型)、クレゾールとホルマリンを加熱して得られる樹脂などがあげられる。またフェノールまたは置換フェノールとホルマリンとの縮合の際に乾性油またはロジンなどの天然樹脂を加えて反応させて得られる樹脂、さらにフェノールとホルマリンとから得られる初期縮合物にブタノールなどの一価アルコールを酸性で反応させてメチロール基がエーテル化された樹脂、フェノールとフルフラールとの付加縮合により得られる樹脂、あるいはレゾルシンとホルマリンとの縮合物などがあげ

特開昭60-235372(3)

られる。

フェノール樹脂の重合度は好ましくは5以上である。また硬化、未硬化の区別なく使用出来る。

有機物焼成体を製造する方法としては、通常有機物を不活性ガスたとえば窒素ガス雰囲気下で加熱、熱処理する方法があげられる。加熱温度は通常300℃以上、好ましくは500～1500℃、加熱時間は通常1～50時間、好ましくは2～20時間である。

加熱は段階的たとえば300～600℃で0.5～10時間加熱、熱処理することによりおこなうこともできる。

このようにして得られた有機物焼成体の形状は通常フィルム状、織布状、繊維状、薄板状、粉末状などである。

この焼成体は多孔質(好ましくは密度1.8g/cm³以下)で高い電導性(通常10⁻⁴Ω⁻¹cm以上、好ましくは10⁻²Ω⁻¹cm以上)を示す。

この焼成体は場合により更に活性化したも

のであってもよい。たとえば木材、ヤシガラ、ノコギリクズ、リグニン、牛の骨、血液などの天然高分子化合物、ゲイ酸、豆炭、カッ炭などの石炭を炭化した焼成体を常法で活性化したもの(いわゆる活性炭)も使用することが出来る。

活性化の方法としては水蒸気酸化、窒素酸化、その他(空気、二酸化炭素、塩素ガス中で加熱し、焼成体たとえば木材の一部を炭化する。)の方法などがある。

活性炭については化学大辞典2(昭和35年6月30日共立出版発行)第437～438頁および「カーボオスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー」第2版第4巻(1964年ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社発行)第149～158頁に記載されている。負極材は有機物焼成体と金属リチウムを電池内で電気的に接触させたものである。

この接触させる方法としては有機物焼成体の表面に金属リチウムをはり合わせることに

より直接接触させる方法があげられる。

本発明において正極材である遷移金属のカルコゲン化合物における遷移金属としては周期表のIB～VIII族およびIV族の金属たとえばタタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、ニオブ、モリブデンなど;またカルコゲン化合物としては硫化物、硒化物、テルル化合物などのカルコゲニドがあげられる。

遷移金属のカルコゲン化合物の具体例としてはTiO₂、Cr₂O₃、V₂O₅、Mn₂O₃、LiCoO₂、CuO、MoO₃などの酸化物;TiS₂、VS₂、Cr₂S₃、V₂S₅、CuCoS₂、FeS、MoS₂などの硫化物;NbSe₂などのセレン化合物があげられる。これらのうち好ましいものはMoO₃およびV₂O₅である。

正極材は一般に成胚体として用いられる。成胚体を得る方法としては正極材粉末または正極材粉末とバインダー(テフロン、ポリエチレン、ポリスチレンなどの粉末)とを金型内で加圧、焼結する方法があげられる。

電解液として用いられるリチウム塩の有機溶媒溶液において、有機溶媒としては、エステル類、エーテル類、3-置換-2-オキサゾリジノン類およびこれらの二種以上の混合溶媒があげられる。

エステル類としては、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなど）があげられ、好ましくはプロピレンカーボネートである。

エーテル類としては、環状エーテル（ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど）および開環エーテル（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピランなど）があげられる。

3-置換-2-オキサゾリジノン類としては、

特開昭60-235372(4)

3-アルキル-2-オキサゾリジノン（3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-エチル-2-オキサゾリジノンなど）、3-シクロアルキル-2-オキサゾリジノン（3-シクロヘキシル-2-オキサゾリジノンなど）、3-アラルキル-2-オキサゾリジノン（3-ベンジル-2-オキサゾリジノンなど）、3-アリール-2-オキサゾリジノン（3-フェニル-2-オキサゾリジノンなど）があげられる。好ましくは3-アルキル-2-オキサゾリジノンであり、特に好ましいのは3-メチル-2-オキサゾリジノンである。

有機溶媒のうち好ましいものはプロピレンカーボネートと環状エーテルの混合溶媒（容積比は通常1:9~9:1、好ましくは2:8~8:2）および3-置換-2-オキサゾリジノンと環状エーテルの混合溶媒（容積比は通常1:9~9:1、好ましくは2:8~8:2）である。

リチウム塩としては、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオアリン酸リチウム、ヒソフル酸リチウム、

リンフッ化リチウム、塩化アルミニウムリチウム、塩化アルミニウムリチウム、ハロゲン化リチウム（フッ化リチウム、塩化リチウムなど）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムがあげられ、好ましいものは過塩素酸リチウム、リンフッ化リチウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。

リチウム塩の濃度は組成物中通常0.2~5モル/l、好ましくは0.5~3モル/lである。

リチウム塩の有機溶媒溶液の作成方法は有機溶媒にリチウム塩を溶解させる方法ならよくに限定されず、通常有機溶媒とリチウム塩とを混合し、必要により加熱しながら溶解する方法があげられる。

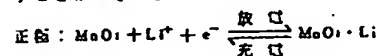
リチウム塩の有機溶媒溶液として好ましいものは過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネートと環状エーテルの混合溶媒溶液、リンフッ化リチウムの3-置換-2-オキサゾリジノンと環状エーテルの混合溶媒溶液およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの3-

置換-2-オキサゾリジノン環状エーテルの混合溶媒溶液である。

本発明の電池において、電池内で有機物炭成体と金属リチウムを電気的に接触させておくことにより自己放電反応により金属リチウムは消耗され有機物炭成体にリチウムが含有される。

例として正極材に二酸化マンガンを使用して電池を作製した場合、作製直後の電池は約3.3Vの開路電圧を示すが、放置にて1週間放置することにより、金属リチウムは完全になくなり、リチウムが含有された有機物炭成体の可逆的化合物が形成され、開路電圧は約3.0Vを示すようになる。この自己放電反応は次の式で表わすことができる。

有機物炭成体 + Li → 有機物炭成体・Li
また本発明の電池の起電反応は次の式で表わすことができる。



負極：有機物焼成体・Li $\xrightleftharpoons[\text{充電}]{\text{放電}}$ 有機物焼成体 + Li⁺ + e⁻

また電池作製後、放電することなしに正極との間で放電しても何ら問題はない。この場合、有機物焼成体・Li が完全に生成しておらず、負極材は有機物焼成体・Li と金属リチウムとの両者ということになる。

本発明の電池において、負極材の電気容量は有機物焼成体に含有され、かつ電気化学的に出し入れができる可逆的なリチウム系で示すことができる。

正極材の電気容量は負極材の電気容量の通常1～1.5倍であり、好ましくは等容量である。

金属リチウムの量は正極材の電気容量と負極材の電気容量を合わせた電気容量のほぼ1/2が好ましい。

本発明の電池の一例を第1図に基づいて説明する。図においてⅢは正極材（正極架電体）、

特開昭60-235372 (5)

Ⅳは集電用金属製ネット、Ⅱは正極材（正極活性物質）、Ⅴは有機電解液を含有したセパレーター、Ⅵはガasket、

Ⅶは有機物焼成体、

Ⅷは金属リチウム、Ⅸは集電用金属製ネット、Ⅰは負極材（負極架電体）である。

Ⅶの有機物焼成体とⅧの金属リチウムは接触している状態で電気的に接続されている。

次に具体的に電池の作製法を説明する。

正極面Ⅱの底面に集電用金属製ネットⅣを置き、その上に正極材（成型体）Ⅱを圧着する。次に正極材Ⅱ上に有機電解液を含有したセパレーターⅤを設置した後、L字状のガasketⅥを正極面Ⅱの底面に沿って挿入する。

次いで有機物焼成体Ⅶに金属リチウムⅧをはり合わせたものを負極面Ⅰに集電用金属製ネットⅣを介在させて密着させた後、セパレーターⅤ上に設置し正極面Ⅱの開口部を内方へ折曲し封口する。

第1図では金属リチウムⅧを有機物焼成体

ⅦとセパレーターⅤの間に入れ、有機物焼成体と電気的に接触させた状態を求めているが、金属リチウムⅧは有機物焼成体Ⅶと電気的に接触さえしていれば、どの位置に入れてもかまわない。例えば有機物焼成体Ⅶと集電用金属製ネットⅣとの間などである。

(実施例)

以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1.

ポリ（1-クロロ-2-フェニルアセチレン）の粉末43gを電気炉に設けられた石英管中に入れ、窒素ガスを石英管中に通じながら室温から500℃まで2時間で昇温し、その温度で1時間放置した。次に500℃から800℃まで90分間で昇温し800℃で3時間焼成した。その後窒素ガスを通じながら冷却を行ない黒色の粉末物質であるポリ（1-クロロ-2-フェニルアセチレン）焼成体26.3gを得た。

この焼成体2gとポリエチレン粉末0.2gとを混合してよく混練した後金型に入れて、400kg/cm²の圧力下で厚み1mmの成型体を得、直径16mmの円板上に切り出した。重量は100mgであった。

ステンレス製正極材の底面にニッケル製ネットを置き、その上に二酸化マンガニンアセチレンブラックおよびテフロンを添加し、混練、成型した正極材130mgを圧着した。次に正極材上に1mol/l 濃度の過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液である有機電解液を含有したガラス繊維マットよりなるセパレーターを敷設し、ガasketを挿入した。

次いで、先に作製したポリ（1-クロロ-2-フェニルアセチレン）焼成体100mgに金属リチウム箔8mgをはり合わせ、ステンレス製負極材にニッケル製ネットを介在させて密着させた後、セパレーター上に敷設し、正極材の開口部を内方へ折曲し封口した。金属リ

チウム箔は焼成体とセパレーターの間にあるようにした。電池作製直後の開路電圧は 3.3 V であり、室温で 1 週間放置後の開路電圧は 3.0 V であった。

1 mA の定電流で 5 時間放電、5 時間充電という充放電サイクル試験を実施したところ 200 サイクルまでは可逆性良好な充放電特性が得られた。

実施例 2

実施例 1 と全く同様に作製した電池で作成直後、1 mA の定電流で終止電圧 1.5 V で放電させた。得られた放電容量は 25 mAh であった。その後同定電流で 5 時間充電、5 時間放電という充放電サイクル試験を実施したところ、200 サイクルまでは可逆性良好な充放電特性が得られた。

実施例 3

ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)焼成体の代わりにフェノール樹脂を 800 °C で焼成したものを用い、二酸化マンガンの

ンと 2-メチルテトラヒドロフランの等容量混合溶液に、1 モル/l の濃度でリンフ化リチウムを溶解させた溶液を用い、その他は実施例 1 と同様に電池を作製した。

電池作製直後の開路電圧は 3.3 V であり室温で 2 週間放置後の開路電圧は 2.98 V であった。

2 mA の定電流で 5 時間放電、5 時間充電という充放電サイクル試験を実施したところ 100 サイクルまで可逆性良好な充放電特性が得られた。

参考例 1

ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)焼成体の代わりにグラファイトを用い、その他は実施例 1 と同様に電池を作製した。電池作製直後の開路電圧は 3.3 V であり、室温で 1 週間放置後の開路電圧は 2.0 V であった。

1 mA の定電流で、5 時間放電、5 時間充電と

実施例 60-235372(G)

代わりに五酸化バナジウムを用いその他は実施例 1 と同様に電池を作製した。

フェノール樹脂焼成体の重量は 100 mg、正極材の重量は 220 mg、金属リチウム箔の重量は 7.5 mg であった。

実施例 1 では金属リチウム箔は焼成体とセパレーターの間にあるよう作製したが、本実施例では金属リチウム箔は焼成体と負極ニッケル製ネットの間にあるよう作製した。

電池作製直後の開路電圧は 3.4 V であり室温で 1 週間放置後の開路電圧は 3.1 V であった。

1 mA の定電流で 10 時間放電、10 時間充電という充放電サイクル試験を実施したところ 100 サイクルまで可逆性良好な充放電特性が得られた。

実施例 4

ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)焼成体の代わりにヤシガラ活性炭を用い、電解液として 3-メチル-2-オキサソリジノ

いう充放電サイクル試験を実施したが、1 サイクル目で放電ができなくなった。

(発明の効果)

本発明の電池は負極材として有機物焼成体と金属リチウムを電気的に接触させたものを用いることにより充放電の繰り返しによる負極側のリチウムの樹枝状結晶析出を抑制し、かつ電池の電圧が高く、放電時における電圧の平坦性が良く、電池の容量も大で高エネルギー密度であるという特徴を有する。

本発明の有機物焼成体の代わりに二酸化チタンまたは五酸化ニオブを用いた場合は電池の電圧が低く、電池の容量も小で本発明のように高エネルギー密度の電池は提供できない。

また本発明の電池は負極材が有機物焼成体に金属リチウムを電気的に接触させた状態で電池に組み込み自己放電反応により金属リチウムを有機物焼成体に含有させることができ、あらかじめ金属リチウムを有機物焼成体

特開昭60-235372(7)

に含有させておき、その後電池を組み立てる方法に比べ、経済的に有利である。

4. 図面の簡単な説明

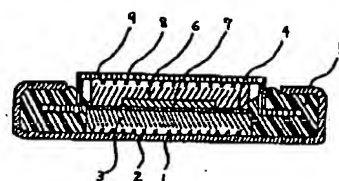
第1図は電池断面図である。

□……正極材 □……セパレーター
 □……有機物誘導体 □……金属リチウム

特許出願人 三洋化成工業株式会社



第1図



61-1145

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和59年特許願第 91455 号(特開 昭
60-235372 号、昭和 60 年 11 月 22 日
発行 公開特許公報 60-235372 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 1 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
H01M 10/40 4/58		8424-5B 2117-5B

1) 明細書第21頁11行と12行の間に次の記載を追加する。

実施例 6

石炭(アイ炭)を乾留して得られたコークスの粉末を N_2 下、1000℃で8時間焼成した。この焼成体4.5gとナフロン粉末0.5gとを混練でよく混練した。この混練物100mgを直径10mmの加圧成型機の金型に入れ、200kg/cm²の圧力で焼成体diskに成型した。厚みは0.5mmであった。

Cの焼成体diskに金属リチウム箔6.7mgをはりあわせ、リチウム箔は焼成体diskと金属ニッケル製ネットの間にあるようにした。(この方式をβ方式と略す。)

正極材としては、二酸化マンガ100mg(直径10mm disk)を用い、電解液としては、1モル/l濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製法、その他は実施例1と同様におこなった。以降実施例1と同様な方法で試験した。(この試験法をA方式と略す。)電池作製直後の開路電圧は2.8Vであり、充

特許庁長官 宇 賀 重 雄 殿

昭和61年2月28日

特許庁長官 宇 賀 重 雄 殿



1. 事件の表示

昭和59年 特許願第91455号

2. 発明の名称

二次電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区一橋本町 11番地の1
名称 (228) 三洋化成工業株式会社

代表者 前田 香



4. 補正命令の日付

昭和 60 年

5. 補正により増加する発明の数

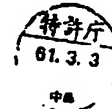
0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり。



放で1通開放直後の開路電圧は2.06Vであった。
1mAの定電流で5時間放電、5時間充電という充
放電サイクル試験を実施したところ200サイクル
までは可逆性良好な充放電特性が得られた。

実施例 6

コークス粉末の焼成温度を1500℃(8時間)に
し、正極材として五酸化バナジウム1.056mgを用い、
セルの作製法は実施例6と同様におこなった。以
降実施例3と同様な方法で試験した。(この試験
法をB方式と略す。)

電池作製直後の開路電圧は2.4Vであった。すぐ
1mAの定電流で終止電圧1.5Vで放電させた。得ら
れた放電容量は2.6mAhであった。その後同定電流
(1mA)で5時間充電、5時間放電という充放電サ
イクル試験を実施したところ200サイクルまでは
可逆性良好な充放電特性が得られた。

実施例 7

実施例6と同様にして得られた焼成体disk100
mgに金属リチウム箔6.7mgをはりあわせ、リチウ
ム箔は焼成体diskとセパレータの間にあるように

60-235372

した。(この方式をA方式と略す。)

正極材としては二酸化チタン 140mg を用い、電解液としては 1 モル/l 濃度で六フッ化リチウムを溶解したγ-ブチロラクトン溶液を用いセルの作製は実施例 1 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例 8

コールタールピッチを N_2 下、1000°C で 8 時間焼成した。実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk を作製した。電解液として、0.5 モル/l 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例 5 と同様におこなった。試験法は B 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例 9

コールタールピッチを N_2 下 1800°C で 3 時間焼成し、実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk を作製した。正極材として五酸化バナジウム 180mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したγ-ブチロラクトン溶液を用い、セルの

は表 3 参照。

実施例 12

武田薬品工業の活性炭(強力日サダ)を N_2 下 800°C で 8 時間焼成し実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 12mg を使用し、正極材として三セレン化ニオブ 800mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用いセルの作製は実施例 5 と同様におこなった。試験法は B 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例 13

半井化学工業品製のポリ塩化ビニル ($\alpha=1100$) を N_2 下、800°C で 8 時間焼成し、実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 8mg を使用し、正極材として二酸化マンガンを 90mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で六フッ化ヒ素リチウムを溶解したプロピレンカーボネート (30 容積部) およびテトラヒドロフラン (30 容積部) の混合溶液を用い、セルの作製は実施例 5 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。

作製は実施例 5 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例 10

実施例 5 と同様な操作で得られた焼成体 disk 100mg を用い、正極材として二酸化チタン 140mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した 8-メチル-2-オキサゾリリノン溶液を用いセルの作製は実施例 1 と同様におこなった。試験法は B 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例 11

武田薬品工業の活性炭(日サダ A)を N_2 下 800°C で 8 時間焼成し、実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 12mg を使用し、正極材として二酸化チタン 800mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート (70 容積部) および 8-メチル-テトラヒドロフラン (30 容積部) の混合溶液を用いセルの作製は実施例 1 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。結果

は表 3 参照。

実施例 14

クレハ化学製のポリアクリロニトリル (KF-1000) を N_2 下 800°C で 8 時間焼成し、実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 8mg を使用し、正極材として五酸化バナジウム 160mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で六フッ化ヒ素リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例 5 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例 15

天然セルロースを N_2 下、1000°C で 8 時間焼成し、実施例 5 と同様な操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 8mg を使用し、正極材として二酸化チタン 180mg を用い、電解液として 0.5 モル/l 濃度で六フッ化リチウムを溶解したγ-ブチロラクトン溶液を用い、セルの作製は実施例 5 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

61-1145

60-235372

実施例16

超カーボン調製カーボンブラック (SRF#60) を N_2 下 800°C で 8 時間焼成し、実施例 6 と同操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 7mg を使用し、正極材として 8 セレン化ニオブ 250mg を用い、電解液として 1 モル/l 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例 6 と同様におこなった。試験法は A 試でおこなった。結果は表 3 参照。

実施例17

超カーボン調製カーボンブラック (SRF#80) を N_2 下 800°C で 8 時間焼成し実施例 6 と同操作で焼成体 disk 100mg を作製した。

リチウム金属箔 10mg を使用し、正極材として五酸化バナジウム 220mg を用い、電解液として 2 モル/l 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例 6 と同様におこなった。試験法は A 方式でおこなった。結果は表 3 参照。

以上の実施例の電池で使用した材料および試験

の方法をまとめると表-1 のようになる。表-2 は試験の結果をまとめたものである。

表-1

実施例	正極材	負極材 (原料)	焼成温度	電 解 液	負極電位	テスト条件
1	MnO_2	PPCA	800°C	1モル/l $LiClO_4/PC$	α	A
2	MnO_2	PPCA	"	"	α	B
3	V_2O_5	フェノール樹脂	"	"	β	C
4	MnO_2	活性炭	-	1モル/l $LiPF_6/MO, 20\% THF$	α	D
5	MnO_2	コークス (石炭乾留物)	1000°C	1モル/l $LiClO_4/PC$	β	A
6	V_2O_5	"	1000°C	"	β	B
7	TiS_2	"	1000°C	1モル/l $LiBF_4/\gamma-BL$	α	A
8	MnO_2	ポリアクリロニトリル	1000°C	0.5モル/l $LiClO_4/PC$	β	B
9	V_2O_5	"	1000°C	1モル/l $LiClO_4/\gamma-BL$	β	A
10	TiS_2	"	1000°C	1モル/l $LiPF_6/MO$	α	B
11	TiS_2	活性炭	800°C	1モル/l $LiClO_4/PC, 20\% THF$	α	A
12	$NbSe_2$	活性炭	600°C	1モル/l $LiClO_4/PC$	β	B
13	MnO_2	ポリ塩化ビニル	800°C	1モル/l $LiAlF_6/PC, THF$	β	A
14	V_2O_5	ポリアクリロニトリル	800°C	1モル/l $LiAlF_6/PC$	β	A
15	TiS_2	天然セルロース	1000°C	0.5モル/l $LiBF_4/\gamma-BL$	β	A
16	$NbSe_2$	カーボンブラック	800°C	1モル/l $LiClO_4/PC$	β	A
17	V_2O_5	カーボンブラック	800°C	1モル/l $LiClO_4/PC$	β	A

60-235372

* α: リチウム金属箔を銅成体 disk とセパレータの間に負極構成

β: リチウム金属箔を銅成体 disk とニッケルネフト (負極箔) の間に負極構成

** A: 1 通間放置後、1mA の定電流で 5 時間放電、5 時間充電のサイクル試験

B: 1mA で終止電圧 1.5V まで放電し、その後 5 時間充電、5 時間放電のサイクル試験

C: 1 通間放置後、1mA の定電流で 10 時間放電、10 時間充電のサイクル試験

D: 2 通間放置後、2mA の定電流で 5 時間放電、5 時間充電のサイクル試験

PPCA: ポリ(1-クロロ-8-フルオロペンチレン) フスニルアセチレン) ト FC: プロピレンカーボネート

MO: 4-メチル-2-オキザゾリジノン THF: 2-メチル-2-ブチロフラン

THF: テトラヒドロフラン TBL: アーブテラクトン

表-2

実施例	開始電圧 (作製直後) → (放電後)	サイクル試験
1	2.6 V	2.0 V 200 サイクル以上良好
2	2.5	- 200 "
3	2.4	2.1 100 "
4	2.3	2.05 100 "
5	2.2	2.02 200 "
6	2.4	- 200 "
7	2.3	2.15 200 "
8	2.5	- 200 "
9	2.4	2.15 200 "
10	2.3	- 200 "
11	2.2	2.0 200 "
12	2.0	- 200 "
13	2.3	2.05 200 "
14	2.4	2.1 200 "
15	2.3	2.1 200 "
16	2.0	1.95 200 "
17	2.3	2.0 200 "